

## 明 細 書

プラズマ発生電極及びプラズマ発生装置、並びに排気ガス浄化装置  
技術分野

[0001] 本発明は、プラズマ発生電極及びプラズマ発生装置、並びに排気ガス浄化装置に関する。さらに詳しくは、均一かつ安定なプラズマを低電力で発生させることができ可能なプラズマ発生電極及びプラズマ発生装置に関する。また、排気ガスを良好に浄化することができる排気ガス浄化装置に関する。

## 背景技術

[0002] 二枚の電極間に誘電体を配置し高電圧の交流、あるいは周期パルス電圧をかけることにより、無声放電が発生し、これによりできるプラズマ場では活性種、ラジカル、イオンが生成され、気体の反応、分解を促進することが知られており、これをエンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガスに含まれる有害成分の除去に利用できることが知られている。

[0003] 例えば、エンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガスを、プラズマ内を通過させることによって、このエンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガス中に含まれる、例えば、NO<sub>x</sub>、カーボン微粒子、HC、CO等を酸化して処理するプラズマ排ガス処理システムが開示されている(例えば、特開2001-164925号公報参照)。

## 発明の開示

[0004] しかしながら、このようなプラズマを発生させるために使用されるプラズマ発生電極は、対向配置された一対の電極の間に、点を起点とする局所的な放電が起り、電極全体に均一なプラズマを発生させることができないという問題があった。

[0005] 本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものであり、均一かつ安定なプラズマを低電力で発生させることができ可能なプラズマ発生電極及びプラズマ発生装置を提供する。また、上述したプラズマ発生装置と、触媒とを備え、排気ガスを良好に浄化することができる排気ガス浄化装置を提供する。

[0006] 上述の目的を達成するため、本発明は、以下のプラズマ発生電極及びプラズマ発生装置、並びに排気ガス浄化装置を提供するものである。

[0007] [1] 対向配置された少なくとも一対の電極を備え、これらの間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極であって、前記一対の電極のうちの少なくとも一方が、誘電体となる板状のセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された、その膜厚方向に貫通した前記膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が一部に円弧を含む形状の貫通孔が複数形成された導電膜とを有するプラズマ発生電極(以下、「第一の発明」ということがある)。

[0008] [2] 前記貫通孔の前記膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が円形である前記[1]に記載のプラズマ発生電極。

[0009] [3] 複数の前記貫通孔が、前記導電膜に規則的に配列するように形成されたものである前記[1]又は[2]に記載のプラズマ発生電極。

[0010] [4] 前記導電膜が、前記セラミック成形体にスクリーン印刷、カレンダーロール、スプレー、化学蒸着、又は物理蒸着されて配設されたものである前記[1]～[3]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

[0011] [5] 複数の前記貫通孔の、それぞれの直径が1～10mmである前記[1]～[4]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

[0012] [6] 複数の前記貫通孔の、隣接するそれぞれの中心間の距離が1.5～20mmである前記[1]～[5]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

[0013] [7] 前記導電膜の主成分が、タングステン、モリブデン、マンガン、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属である前記[1]～[6]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

[0014] [8] 前記[1]～[7]のいずれかに記載されたプラズマ発生電極を備えたプラズマ発生装置(以下、「第二の発明」ということがある)。

[0015] [9] 前記[8]に記載のプラズマ発生装置と、触媒とを備え、前記プラズマ発生装置と前記触媒とが、内燃機関の排気系の内部に配設された排気ガス浄化装置(以下、「第三の発明」ということがある)。

#### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明(第一の発明)のプラズマ発生電極の一の実施の形態を模式的に示す斜視図である。

[図2]図2は、本発明(第一の発明)のプラズマ発生電極の一の実施の形態における、一方の電極を構成するセラミック成形体と導電膜との一例を模式的に示す平面図である。

[図3]図3は、本発明(第一の発明)のプラズマ発生電極の他の実施の形態を模式的に示す斜視図である。

[図4]図4は、本発明(第一の発明)のプラズマ発生電極の一の実施の形態における、一方の電極を構成するセラミック成形体と導電膜との他の例を模式的に示す平面図である。

[図5(a)]図5(a)は、本発明(第二の発明)のプラズマ発生装置の一の実施の形態を、被処理流体の流れ方向を含む平面で切断した断面図である。

[図5(b)]図5(b)は、図5(a)のA-A線における断面図である。

[図6]図6は、本発明(第三の発明)の排気ガス浄化装置の一の実施の形態を模式的に示す説明図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、図面を参照して、本発明のプラズマ発生電極及びプラズマ発生装置、並びに排気ガス浄化装置の実施の形態について詳細に説明する。

[0018] 図1は、本発明(第一の発明)のプラズマ発生電極の一の実施の形態を模式的に示す斜視図であり、図2は、プラズマ発生電極の一方の電極を構成するセラミック体と導電膜とを模式的に示す平面図である。図1及び図2に示すように、本実施の形態のプラズマ発生電極1は、対向配置された少なくとも一対の電極5を備え、これらの間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることができ可能なプラズマ発生電極1であって、一対の電極5のうちの少なくとも一方の電極5aが、誘電体となる板状のセラミック体2と、セラミック体2の内部に配設された、その膜厚方向に貫通した膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状(以下、「貫通孔の断面形状」ということがある)が一部に円弧を含む形状の貫通孔4が複数形成された導電膜3とを有するものである。なお、本実施の形態においては、他方の電極の構成については特に限定されることではなく、図1に示すように、従来公知の金属電極を用いてもよいが、図3に示すように、プラズマ発生電極1を構成する他方の電極5bについても、その膜厚方向

に貫通した膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が一部に円弧を含む形状の貫通孔が複数形成された導電膜を有するものであることが好ましい。このように構成する場合には、一の電極5aと他の電極5bとのそれぞれに電流を通過させるための接続部分が、互いに逆方向になるように形成されていることが好ましい。

[0019] また、図1に示したプラズマ発生電極1においては、二枚の電極5が対向配置された状態を示しているが、電極5の枚数はこれに限定されることはなく、例えば、図示は省略するが、三枚以上の電極を平行に対向配置させて、隣接する相互の電極が、それぞれ一対の電極となるように構成してもよい。

[0020] なお、図1及び図2においては、膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が円形である貫通孔4を示しているが、これに限定されることはなく、楕円形や、多角形の頂点が円弧状に丸められた形状等であってもよい。

[0021] 本実施の形態のプラズマ発生電極1は、誘電体となるセラミック体2と、セラミック体2の内部に配設された導電膜3とを有するバリア放電型のプラズマ発生電極1である。このプラズマ発生電極1は、例えば、一対の電極5間に生じたプラズマ内に排気ガス等の被処理流体を通過させて処理する排気ガス処理装置や浄化装置、また、空気等に含まれる酸素を反応させてオゾンを精製するオゾナイザ等に好適に用いることができる。

[0022] 従来、このバリア放電型の電極は、誘電体の全面から放電が生じるために比較的に均等なプラズマが発生するように思われていたが、実際には、誘電体の全面に均等な電位を持つような放電が生じることはなく、導電体(導電膜)が板状の場合には、誘電体の不特定箇所に点を起点とする局所的な放電が起り、均一なプラズマを発生させることができなかった。また、導電体(導電膜)がメッシュ状の場合には、メッシュの交点に相当する位置に放電が集中して、均一なプラズマを発生させることができなかった。本実施の形態においては、プラズマ発生電極1を構成する導電膜3に、膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が一部に円弧を含む形状の複数の貫通孔4が形成されていることから、この貫通孔4の導電膜の境界部分が放電の起点となり、貫通孔4の外周上に、均等に放電を起こさせることができるとともに、複数の貫通孔4が導電膜3全体に形成されていることから、一対の電極5間に安定かつ均

一なプラズマを発生させることができる。また、貫通孔4の膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が多角形等であると、その頂点に相当する部分に放電が集中して、均一なプラズマを発生させることができない。

[0023] 上述した貫通孔4の大きさについては、特に限定されることはないが、例えば、それぞれの貫通孔4の直径が1～10mmであることが好ましい。このように構成することによって、貫通孔4の外周上での電界集中が、放電に適した条件となり、一対の電極5間に印加する電圧がさほど高くなくとも放電を良好に開始させることができる。貫通孔4の直径が1mm未満であると、貫通孔4の大きさが小さくなり過ぎて、貫通孔4の外周上に生ずる放電が、上述した点を起点とした局所的な放電と似た状態となり、不均一なプラズマが発生する恐れがある。また、貫通孔4の直径が10mmを超えると、貫通孔4の内部には放電が生じにくいため、一対の電極5間に生じるプラズマの密度が低下する恐れがある。

[0024] また、本実施の形態においては、貫通孔4の、隣接するそれぞれの中心間の距離は、貫通孔4の直径に応じて、均一かつ高密度なプラズマを発生させることができるような長さとなるように適宜決定されていることが好ましく、例えば、特に限定されることはないが、隣接するそれぞれの中心間の距離が、1.5～20mmであることが好ましい。

[0025] また、この貫通孔4は、単位面積当たりの貫通孔4の外周の長さが長くなるように形成されていることが好ましい。このように構成することによって、単位面積当たりに電界不均一な領域の長さ、即ち、プラズマの発生起点となる外周の長さを長くすることができ、単位面積当たりに多くの放電を起こさせて高密度のプラズマを発生させることができる。具体的な単位面積当たりの貫通孔4の外周の長さ( $mm / (mm)^2$ )としては、発生させるプラズマの強度等によって適宜設定することができるが、例えば、自動車の排気ガスを処理する場合には、 $0.05 \sim 1.7 mm / (mm)^2$ であることが好ましい。単位面積当たりの貫通孔4の外周の長さが $0.05 mm / (mm)^2$ より小さいと局所的な放電が起り、安定な放電空間が得難くなることがある。1.7より大きいと、導電膜の抵抗値が高くなり放電効率が低下することがある。

[0026] また、本実施の形態においては、単位面積当たりの導電膜3の面積は0.1～0.98

$(\text{mm})^2 / (\text{mm})^2$ であることが、好ましい。0.1より小さくすると誘電体電極の静電容量が小さすぎて、排ガス浄化に必要な放電を得ることが難しくなることがある。0.98より大きいと、貫通孔による均一な放電効果が得にくくなり、局所的な放電が起こりやすくなることがある。

[0027] より具体的に、貫通孔4の単位面積当たりの外周の長さと導電膜3の面積とを規定するには、自動車の排気ガスに含まれる煤を処理する場合には、単位面積当たりの貫通孔4の外周の長さは $1.0 \text{mm} / (\text{mm})^2$ 以下で単位面積当たりの導電膜3の面積は $0.2 (\text{mm})^2 / (\text{mm})^2$ 以上であることが好ましく、また、排気ガスに含まれる窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を処理する場合には、単位面積当たりの貫通孔4の外周の長さは $0.2 \text{mm} / (\text{mm})^2$ 以上で単位面積当たりの導電膜3の面積は $0.9 (\text{mm})^2 / (\text{mm})^2$ 以下であることが好ましい。

[0028] 導電膜3は、セラミック体2の厚さの0.1~10%に相当する厚さであることが好ましい。このように構成することによって、誘電体となるセラミック体2の表面に均一な放電を起こすことができる。具体的な導電膜3の厚さとしては、プラズマ発生電極1の小型化及び一対の電極5間を通過させる排気ガス等の被処理流体の抵抗を低減させる等の理由から、5~50  $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。導電膜3の厚さが5  $\mu\text{m}$ 未満であると、導電膜3を印刷等によって形成する場合に信頼性が劣ることがあり、また、形成された導電膜3の抵抗が高くなることがあるために、プラズマ発生効率が低下する恐れがある。導電膜3の厚さが50  $\mu\text{m}$ を超えると、導電膜3の抵抗は小さくなるが、セラミック体2の表面の凹凸に影響を及ぼし、その表面が平坦となるように加工しなければならないことがある。

[0029] また、本実施の形態においては、一の電極5aを構成する導電膜3が、セラミック体2の両表面からの距離が、ほぼ等しくなるように、セラミック体2の内部に配設されていることが好ましい。このように構成することによって、複数枚の電極を連続的に対向配置させてプラズマを発生させたとしても、隣接する電極間に等しい強度のプラズマを発生させることができる。導電膜3が、セラミック体2の両表面からの距離が異なるように配設された場合には、一の電極5aの互いの表面における静電容量が変わり、互いの表面での放電特性が異なる恐れがある。

[0030] また、本実施の形態に用いられる導電膜3は、導電性に優れた金属を主成分とすることが好ましく、例えば、導電膜3の主成分としては、タンゲステン、モリブデン、マンガン、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を好適例として挙げることができる。なお、本実施の形態において、主成分とは、成分の60質量%以上を占めるものをいう。なお、導電膜3が、上述した群のうち二種類以上の金属を主成分として含む場合には、それら金属の総和が、成分の60質量%以上を占めるものとする。

[0031] この導電膜3をセラミック体2の内部に配設する方法としては、例えば、粉末プレス成形したプレス成形体に、金属板や金属箔等の導電膜3を埋設して配設する方法等を挙げることができる。具体的には、粉末プレスによってセラミック体となるプレス成形体を成形する際に、そのプレス成形体の互いの表面からの距離(厚さ方向の距離)が等しくなるように、上述した金属を主成分とする金属板や金属箔等を埋設する。埋設した金属箔等がセラミックスの焼成収縮で変形したり、切断する恐れがあるために、平面方向の物質移動を抑制するように焼成することができる。このように構成することによって、プレス成形体の厚さ方向にプレス圧力を負荷して焼成することができる。

[0032] また、この導電膜3は、セラミック体2に塗工されて配設されたものであってもよい。具体的な塗工の方法としては、例えば、スクリーン印刷、カレンダーロール、化学蒸着、及び物理蒸着等を好適例として挙げることができる。このような方法によれば、塗工後の表面の平滑性に優れ、かつ厚さの薄い導電膜3を容易に形成することができる。前述した塗工の方法うち、化学蒸着及び物理蒸着は、多少コスト高になる場合があるが、より厚さの薄い導電膜を容易に配設することができるとともに、より小さな直径で、かつ隣接する中心間の距離がより小さい貫通孔を容易に形成することができる。

[0033] 導電膜3をセラミック体2に塗工する際には、導電膜3の主成分として挙げた金属の粉末と、有機バインダーと、テルピネオール等の溶剤とを混合して導体ペーストを形成し、上述した方法でセラミック体2に塗工することで形成することができる。また、セラミック体2との密着性及び焼結性を向上させるべく、必要に応じて上述した導体ペーストに添加剤を加えてもよい。

[0034] 導電膜3の金属成分にセラミック体2と同じ成分を添加することにより、導電膜3とセ

セラミック体2との密着性を良くすることが可能となる。また、金属成分に添加するセラミック体成分にガラス成分を加えることもできる。ガラス成分の添加により、導電膜3の焼結性を向上し、密着性に加え緻密性が向上する。金属成分以外のセラミック体2の成分及び／又はガラス成分の総和は、30質量%以下が好ましい。30質量%を超えると、抵抗値が下がり、導電膜3としての機能が得られないことがある。

[0035] また、本実施の形態におけるセラミック体2は、上述したように誘電体としての機能を有するものであり、導電膜3がセラミック体2に挟持された状態で用いられることにより、導電膜3単独で放電を行う場合と比較して、スパーク等の片寄った放電を減少させ、小さな放電を複数箇所で生じさせることが可能となる。このような複数の小さな放電は、スパーク等の放電に比して流れる電流が少ないために、消費電力を削減することができ、さらに、誘電体が存在することにより、一対の電極5間に流れる電流が制限されて、温度上昇を伴わない消費エネルギーの少ないノンサーマルプラズマを発生させることができる。

[0036] 上述したセラミック体2は、誘電率の高い材料を主成分とすることが好ましく、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化珪素、チタンーバリウム系酸化物、マグネシウムカルシウムチタン系酸化物、バリウムチタンー亜鉛系酸化物、窒化珪素、窒化アルミニウム等を好適に用いることができる。耐熱衝撃性に優れた材料を主成分とすることによって、プラズマ発生電極1を高温条件下においても運用することが可能となる。

[0037] また、セラミック体2の厚さについては、特に限定されることはないが、0.1—3mmであることが好ましい。セラミック体2の厚さが0.1mm未満であると、電極5の電気絶縁性を確保することができないことがある。また、セラミック体2の厚さが3mmを超えると、排気ガス浄化システムとして省スペース化の妨げになるとともに、電極間距離が長くなることによる負荷電圧の増大につながり効率が低下することがある。

[0038] 本実施の形態に用いられるセラミック体2は、セラミック基板用のセラミックグリーンシートを好適に用いることができる。このセラミックグリーンシートは、グリーンシート用のスラリー又はペーストを、ドクターブレード法、カレンダー法、印刷法、リバースロールコーティング法等の従来公知の手法に従って、所定の厚さとなるように成形して形成するこ

とができる。このようにして形成されたセラミックグリーンシートは、切断、切削、打ち抜き、連通孔の形成等の加工を施したり、複数枚のグリーンシートを積層した状態で熱圧着等によって一体的な積層物として用いてもよい。

[0039] 上述したグリーンシート用のスラリー又はペーストは、所定のセラミック粉末に適當なバインダ、焼結助剤、可塑剤、分散剤、有機溶媒等を配合して調製したものを好適に用いることができ、例えば、このセラミック粉末としては、アルミナ、ムライト、セラミックガラス、ジルコニア、コーチェライト、窒化珪素、窒化アルミニウム及びガラス等の粉末を好適例として挙げることができる。また、焼結助剤としては、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム等を好適例として挙げることができる。なお、焼結助剤は、セラミック粉末100質量部に対して、3～10質量部加えることが好ましい。可塑剤、分散剤及び有機溶媒については、従来公知の方法に用いられている可塑剤、分散剤及び有機溶媒を好適に用いることができる。

[0040] 本実施の形態に用いられるセラミック体2は、押出成形で作製したセラミックシートを好適に用いることもできる。例えば、前述したセラミック粉末とメチルセルロース等の成形助剤や界面活性剤等を添加して調製した混練物を、所定の金型を通して押出された板状セラミック成形体を用いることもできる。

[0041] また、本実施の形態においては、セラミック体2の気孔率が、0.1～35%であることが好ましく、さらに0.1～10%であることが好ましい。このように構成することによって、セラミック体2を有する電極5aと、対向配置された他方の電極5bとの間に効率よくプラズマを発生させることができ、省エネルギー化を実現することができる。

[0042] なお、一対の電極5間の距離は、その間に効率的にプラズマを発生させることができ可能な距離とすることが好ましく、電極に印加する電圧等によっても異なるが、例えば、0.1～5mmとすることが好ましい。

[0043] また、図2に示した電極5aにおいては、導電膜3に形成された貫通孔4が、隣接するそれぞれの中心を結ぶ直線が正三角形となるように形成されているが、例えば、図4に示すように、隣接するそれぞれの中心を結ぶ直線が正方形となるようにされていてもよい。

[0044] 以下、本実施の形態のプラズマ発生電極の製造方法について具体的に説明する。

[0045] まず、上述したセラミック体となるセラミックグリーンシートを成形する。例えば、アルミナ、ムライト、セラミックガラス、ジルコニア、コーチェライト、窒化珪素、窒化アルミニウム、及びガラス群から選ばれる少なくとも一種の材料に、焼結助剤や、ブチラール系樹脂やセルロース系樹脂等のバインダ、DOPやDBP等の可塑剤、トルエンやブタジエン等の有機溶媒等を加え、アルミナ製ポット及びアルミナ玉石を用いて十分に混合してグリーンシート用のスラリーを作製する。また、これらの材料を、モノボールによりボールミル混合して作製してもよい。

[0046] 次に、得られたグリーンシート用のスラリーを、減圧下で攪拌して脱泡し、さらに所定の粘度となるように調整する。このように調整したグリーンシート用のスラリーをドクターブレード法等のテープ成形法によってテープ状に成形して未焼成セラミック体を形成する。

[0047] 一方、得られた未焼成セラミック体の一方の表面に配設する導電膜を形成するための導体ペーストを形成する。この導体ペーストは、例えば、銀粉末にバインダ及びテルピネオール等の溶剤を加え、トリロールミルを用いて十分に混練して形成することができる。

[0048] このようにして形成した導体ペーストを、未焼成セラミック体の表面にスクリーン印刷等を用いて印刷して、所定の形状の導電膜を形成する。その際、導電膜に、断面形状が円形の複数の貫通孔を形成するように印刷を行う。また、導電膜をセラミック体で挟持した後に、外部から導電膜に電気を供給することができるよう、導電膜を未焼成セラミック体の外周部まで延設するように印刷して外部からの通電部分を確保しておく。

[0049] 次に、導電膜を印刷した未焼成セラミック体と、他の未焼成セラミック体とを、印刷した導電膜を覆うようにして積層する。未焼成セラミック体を積層する際には、温度100°C、圧力10MPaで押圧しながら積層することが好ましい。

[0050] 次に、導電膜を挟持した状態で積層した未焼成セラミック体を焼成して、誘電体となる板状のセラミック体と、このセラミック体の内部に配設された、その膜厚方向に貫通した膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が一部に円弧を含む形状の貫通孔が複数形成された導電膜とを有する電極を形成する。

[0051] このようにして得られた電極に、対向電極となる電極を配置し、本実施の形態のプラズマ発生電極を形成する。この対向電極となる電極は、上述した製造方法によって得られた電極を用いてもよく、また、従来公知の他の構成の電極を用いててもよい。

[0052] 次に、本発明(第二の発明)のプラズマ発生装置の一の実施の形態について説明する。図5(a)及び図5(b)に示すように、本実施の形態のプラズマ発生装置10は、第一の発明のプラズマ発生電極1を備えたものである。具体的には、このプラズマ発生装置10は、プラズマ発生電極1と、プラズマ発生電極1を構成する一対の電極5間を排気ガス等の被処理流体が通過可能な状態で収納したケース体11とを備えている。このケース体は、被処理流体が流入する流入口12と、流入した被処理流体が電極5間を通過して処理された処理流体を流出する出口13とを有している。

[0053] 本実施の形態のプラズマ発生装置10は、第一の発明のプラズマ発生電極1を備えていることから、均一かつ安定なプラズマを低電力で発生させることができる。

[0054] 図5(a)及び図5(b)に示すように、本実施の形態のプラズマ発生装置10においては、一対の電極5を備えたプラズマ発生電極1が複数積層された状態でケース体11の内部に設置されていることが好ましい。なお、図5(a)及び図5(b)においては、説明上、一対の電極5から構成されたプラズマ発生電極1が五個積層された状態を示しているが、プラズマ発生電極1を積層する数はこれに限定されることはない。なお、プラズマ発生電極1を構成する一対の電極5間と、各プラズマ発生電極1間とには、所定の隙間を形成するためのスペーサー14が配設されている。

[0055] このように構成されたプラズマ発生装置10は、例えば、自動車の排気系中に設置して用いることができ、エンジン等から排出された排気ガスを、一対の電極5間に発生させたプラズマの中を通過させることにより、排気ガスに含まれる煤や窒素酸化物等の有害物質を反応させて無害な気体として外部に排出することができる。

[0056] 複数のプラズマ発生電極1を積層する際には、積層したプラズマ発生電極1の相互間にも、プラズマを発生させることができるように構成することができる。具体的には、例えば、一のプラズマ発生電極1aを構成する電極5の一方の電極5aが、対向配置された電極5bとの間に放電を生ずるだけでなく、隣接する他のプラズマ発生電極1bを構成する電極5bとの間にも放電を起こすことが可能な構成とし、積層したプラズマ

発生電極1の相互間にもプラズマを発生させることができるような構成とすることが好みしい。

[0057] また、図示は省略するが、本実施の形態のプラズマ発生装置においては、プラズマ発生電極に電圧を印加するための電源をさらに備えていてもよい。この電源については、プラズマを有効に発生させることができるような電流を供給することができるものであれば従来公知の電源を用いることができ、例えば、サイリスタを利用したパルス電源、サイリスタ以外の他のトランジスタを用いたパルス電源、又は一般的な交流電源等を好適に用いることができる。

[0058] また、本実施の形態のプラズマ発生装置においては、上述したように電源を備えた構成とせずに、外部の電源から電流を供給するような構成としてもよい。

[0059] 本実施の形態に用いられるプラズマ発生電極に供給する電流については、発生させるプラズマの強度によって適宜選択して決定することができる。例えば、プラズマ発生装置を自動車の排気系中に設置する場合には、プラズマ発生電極に供給する電流が、電圧が1kV以上の直流電流、ピーク電圧が1kV以上かつ1秒あたりのパルス数が100以上(100Hz以上)であるパルス電流、ピーク電圧が1kV以上かつ周波数が100Hz以上である交流電流、又はこれらのいずれか二つを重畠してなる電流であることが好みしい。このように構成することによって、効率よくプラズマを発生させることができる。

[0060] 次に、本発明(第三の発明)の排気ガス浄化装置の一の実施の形態について具体的に説明する。図6は、本実施の形態の排気ガス浄化装置を模式的に示す説明図である。図6に示すように、本実施の形態の排気ガス浄化装置41は、上述した第二の発明の実施の形態であるプラズマ発生装置10と、触媒44とを備え、このプラズマ発生装置10と触媒44とが、内燃機関の排気系の内部に配設された排気ガス浄化装置41である。なお、プラズマ発生装置10は、排気系の排気ガス発生側(上流側)に配設され、触媒44は、その排気側(下流側)に配設されており、プラズマ発生装置10と触媒44とは配管42を介して接続されている。

[0061] 本実施の形態の排気ガス浄化装置41は、例えば、酸素過剰雰囲気下における排気ガス中のNO<sub>x</sub>を浄化する装置である。即ち、プラズマ発生装置で発生したプラズマ

によって、 $\text{NO}_x$ を下流側の触媒44で浄化しやすいうように改質、又は $\text{NO}_x$ と反応しやすいうように排気ガス中のHC(ハイドロカーボン)等を改質して、触媒44によって $\text{NO}_x$ を浄化する。

[0062] 本実施の形態の排気ガス浄化装置41に用いられるプラズマ発生装置10は、プラズマにより、リーンバーン、ガソリン直噴エンジン又はディーゼルエンジン等の酸素過剰雰囲気下での燃焼による排気ガス中の $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_2$ に変換するものである。また、プラズマ発生装置10は、排気ガス中のHC等から活性種を生成するものであり、図5(a)に示したプラズマ発生装置10と同様に構成されたものを好適に用いることができる。

[0063] 触媒44は、その内部に排気ガスが流通する複数の細孔が形成された支持体を含む触媒部材を備えた触媒ユニット45として、排気系におけるプラズマ発生装置10の下流側に配設されている。触媒部材は、支持体と、支持体の複数の細孔を取り囲む内壁面を覆うように形成された触媒層を有している。

[0064] 触媒層は、一般に、後記するように支持体をスラリー状の触媒(触媒スラリー)に含浸して製造されるため、「ウォッシュコート(層)」と呼ばれることがある。

[0065] 支持体の形状は、排気ガスが流通する空間を有していれば本発明では特に制限されず、本実施の形態では、複数の細孔が形成されたハニカム状のものを使用している。

[0066] 支持体は、耐熱性を有する材料から形成されることが好ましい。このような材料としては、例えば、コーデュライト、ムライト、シリコンカーバイド(SiC)、シリコンナイトライド( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )等の多孔質(セラミック)や、メタル(例えば、ステンレス)等が挙げられる。

[0067] 触媒層は、多孔質担体と、多孔質担体の表面に担持したPt、Pd、Rh、Au、Ag、Cu、Fe、Ni、Ir、Ga等から選択される一種又は二種以上の組合せを主要部として形成されている。触媒層の内部には支持体の細孔に連続する複数の連続細孔が形成されている。

[0068] 多孔質担体は、例えば、アルミナ、ゼオライト、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、セリア等から適宜選択して使用し、形成することができる。なお、触媒44は、 $\text{NO}_x$ の分解反応を促進する触媒を用いる。

[0069] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0070] (実施例1)

図1に示したようなプラズマ発生電極1を備えたプラズマ発生装置を製造した。このプラズマ発生電極は、アルミナテープから構成された誘電体となる板状のセラミック体と、このセラミック体の内部に配設された、その膜厚方向に貫通した膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が円形の複数の貫通孔が形成された導電膜とを有する二枚の電極を、その相互の間隔が1mmとなるように対向配置させて作製した。なお、プラズマ発生電極を構成する一対の電極は、一方を電圧負荷側とし、もう一方を接地側とした。

[0071] 上述したセラミック体の大きさは、縦50mm、横90mm、厚さ1mmとし、導電膜の大きさは、縦40mm、横80mm、厚さ20  $\mu$  mとした。また、貫通孔の大きさは直径3mmとし、それぞれの中心間の距離が5mmとなるように均等に形成した。この導電膜は、タンクステン95質量%の金属ペーストをセラミック体の表面に印刷して配設し、セラミック体とともに焼成して作製した。

[0072] このようにして得られたプラズマ発生電極を、一対の電極の電圧負荷側と接地側とが交互に配置されるように五個重ね合わせて、プラズマ発生装置を製造した。なお、各プラズマ発生電極は、相互の間隔が1mmとなるように重ね合わせた。

[0073] プラズマ発生電極を構成する電極のうち電圧負荷側とした電極にはサイリスタを利用したパルス電源を接続し、また、接地側とした電極はアースと接続した。

[0074] 本実施例(実施例1)のプラズマ発生装置に、電圧5kVで500Hzの条件で通電したところ、均一かつ安定なプラズマを発生させることができた。

[0075] また、本実施例のプラズマ発生装置によって発生したプラズマ内に、 $N_2$ と $O_2$ とを空気と同様の割合となるように調整したガスに、NOガスを混合して作製した混合ガスを通過させて、混合ガスに含まれるNOの $NO_2$ への変換効率を評価した。

[0076] 具体的な方法としては、室温で、50NL/分のガス流れの中にNOを添加して、NO濃度が200ppmの混合ガスを作製し、本実施例のプラズマ発生装置を用いて発生させたプラズマ内に、得られた混合ガスを通過させた。プラズマを発生させる条件とし

では、電圧6kV、500Hzとした。

[0077] プラズマ内を通過した後の混合ガスのNO濃度は、85ppmとなっていた。また、NO濃度が200ppmの混合ガスを、電圧7kV(消費電力25W)にして発生させたプラズマ内を通過させたところ、NO濃度が2ppmになり、ほとんど全量がNO<sub>2</sub>に変換された。排気ガスに含まれるNOは、排気ガス処理用の触媒で室温近傍の低温ではN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>とに変換することは困難であるが、このようにプラズマ内を通過させてNOをNO<sub>2</sub>に変換させることにより、その処理が容易になり、クリーンなガスを容易に得ることができる。

[0078] (比較例1)

貫通孔を形成しなかったこと以外は、実施例1のプラズマ発生装置と同様に構成されたプラズマ発生装置を製造した。

[0079] 実施例1と同様に、サイリスタを用いたパルス電源で、電圧7kVで500Hzの条件で通電し、発生したプラズマに、NO濃度が200ppmの混合ガスを通過させたところ、NO濃度は50ppmまでしか低下していなかった。なお、プラズマを発生させた際に、電極の表面の任意の箇所で放電を生じ、空間全体が放電すること無く、不均一なプラズマが発生していた。さらに、電圧を8kVまで上げて、高いエネルギー注入を行うと空間全体で放電が起きたが、貫通孔を設けた電極に比べ、高い電圧、電力が必要であった。

[0080] (実施例2)

貫通孔を、直径5mmの円形で、それぞれの中心の間隔が6mmとなるように配置した以外は、実施例1のプラズマ発生装置と同様に構成されたプラズマ発生装置を製造した。

[0081] 本実施例(実施例2)のプラズマ発生装置に、同様の混合ガスを通過させたところ、18Wの消費電力でNO濃度が3ppmとなった。このプラズマ発生装置は、実施例1のプラズマ発生装置と比較して、より低電力でNOを変換させることができ、エネルギー効率の高いものであった。このことから、貫通孔の直径と、それぞれの中心間の距離とが、プラズマ電力に影響を及ぼすことが明確になった。

[0082] (実施例3)

プラズマ発生電極を構成する一対の電極のうちの一方を、ステンレス製の電極とする以外は、実施例1のプラズマ発生装置と同様に構成されたプラズマ発生装置を作製した。

[0083] 本実施例(実施例3)のプラズマ発生装置に、同様の混合ガスを通過させたところ、電圧6kVで500Hzの条件で通電し、発生したプラズマにNO濃度が200ppmの混合ガスを通過させたところ、NO濃度は5ppmとなっていた。この際、プラズマ発生装置に投入された電力は40Wで、実施例1と比較すると電力の消費量は多くなっていたが、高い効率でNOを変換させることができた。

[0084] (実施例4)

実施例1のプラズマ発生装置と同様に構成されたプラズマ発生装置に交流電源を接続して、NO変換効率試験を行った。正弦波500Hzで±7kVの条件で通電してプラズマを発生させたところ、NO濃度が100ppmとなり、さらに、正弦波1kHzで±7kVの条件で通電したところ、NO濃度が10ppmとなった。このように交流電源を用いたとしても有効にプラズマを発生させることができた。

[0085] (実施例5)

対向する電極間距離を0.5mmにした以外は、実施例1のプラズマ発生装置と同様に構成されたプラズマ発生装置を製造した。

[0086] 排気ガス中のカーボン粒子の浄化性能を評価するために、5g/hrの煤を流して、プラズマ発生装置の流出口で、カーボン粒子の捕集量を評価した。

[0087] SIサイリスタを用いたパルス電源で、250Hz、5kVの条件で通電してプラズマを発生させたところ、カーボン粒子の捕集量から算出される浄化率は60%であり、500Hz、5kVとしたところ、カーボン粒子の浄化率は、90%に向上した。本実施例(実施例5)のプラズマ発生装置が、カーボン粒子の除去に効果があることが確認された。

[0088] (実施例6)

実施例1のプラズマ発生装置の下流側に触媒を配置して排気ガス浄化装置を製造し、そのNO<sub>x</sub>浄化性能を評価した。触媒は、市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にPtを5質量%含浸した触媒粉末をコーチェライト製セラミックスハニカムに担持したものである。ハニカム触媒のサイズは、直径1インチ(約2.54cm)、長さ60mmの筒状で、400セル、セルを

区画する隔壁の厚さ(リブ厚)が4ミル(約0.1mm)である。プラズマの発生条件及びガス条件は、実施例1(7kV)と同じである。

[0089] その結果、200ppmのNOがプラズマ発生装置及び触媒を通過した後にはNO<sub>x</sub>として80ppmまで低減していた。

[0090] (比較例2)

比較例1のプラズマ発生装置の下流側に実施例6に用いた触媒と同様の触媒を配置して排気ガス浄化装置を製造し、そのNO<sub>x</sub>浄化性能を評価した。プラズマ発生条件及びガス条件は、比較例1と同じである。

[0091] その結果、200ppmのNOがプラズマ発生装置及び触媒を通過した後にはNO<sub>x</sub>として110ppmまでしか低減していなかった。

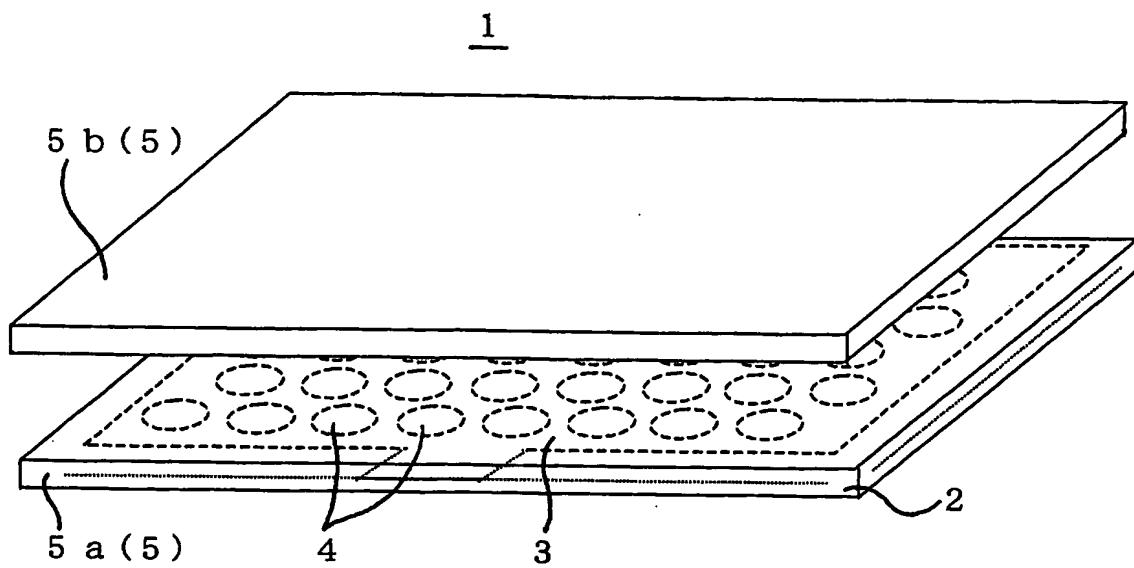
### 産業上の利用可能性

[0092] 本発明のプラズマ発生電極及びプラズマ発生装置は、均一かつ安定なプラズマを低電力で発生させることができる。また、本発明の排気ガス浄化装置は、上述したプラズマ発生装置と、触媒とを備えていることから、例えば、自動車のエンジン等から排出される排気ガスを浄化する浄化装置として好適に用いることができる。

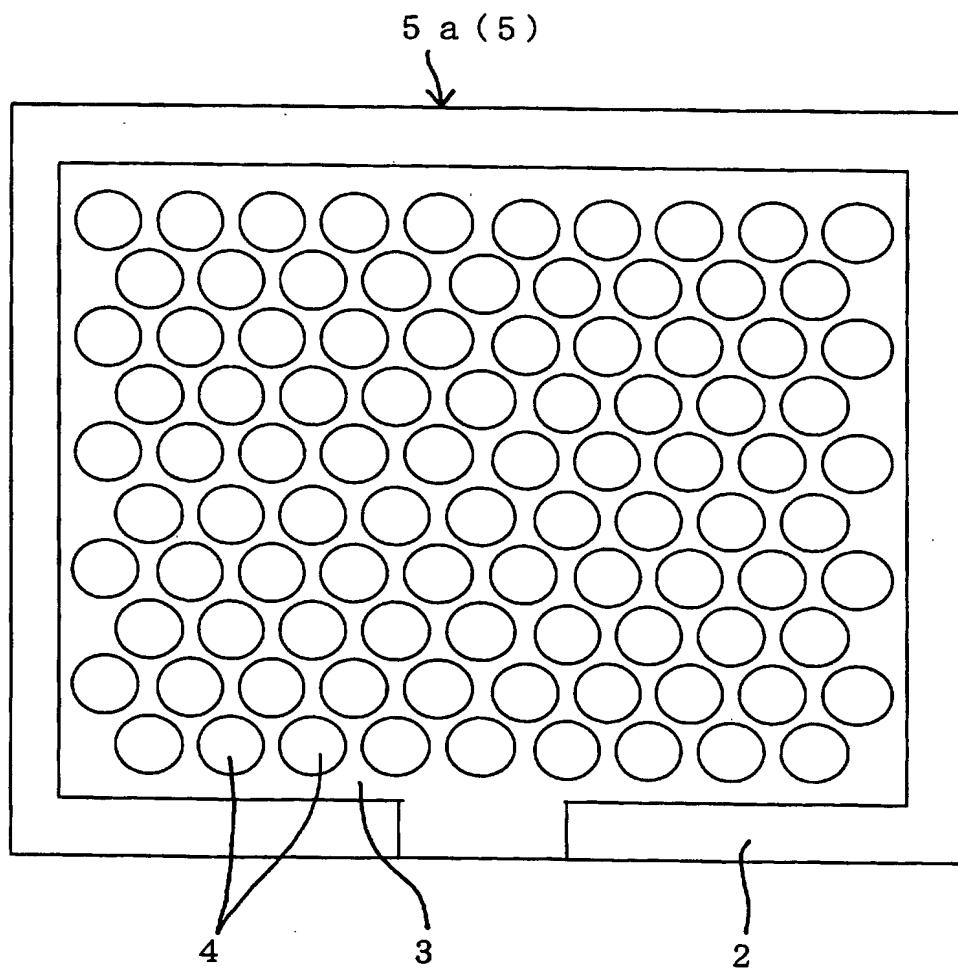
## 請求の範囲

- [1] 対向配置された少なくとも一対の電極を備え、これらの間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極であって、  
前記一対の電極のうちの少なくとも一方が、誘電体となる板状のセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された、その膜厚方向に貫通した前記膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が一部に円弧を含む形状の貫通孔が複数形成された導電膜とを有するプラズマ発生電極。
- [2] 前記貫通孔の前記膜厚方向に垂直な方向の平面で切断した断面の形状が円形である請求項1に記載のプラズマ発生電極。
- [3] 複数の前記貫通孔が、前記導電膜に規則的に配列するように形成されたものである請求項1又は2に記載のプラズマ発生電極。
- [4] 前記導電膜が、前記セラミック成形体にスクリーン印刷、カレンダーロール、スプレー、化学蒸着、又は物理蒸着されて配設されたものである請求項1～3のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [5] 複数の前記貫通孔の、それぞれの直径が1～10mmである請求項1～4のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [6] 複数の前記貫通孔の、隣接するそれぞれの中心間の距離が1.5～20mmである請求項1～5のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [7] 前記導電膜の主成分が、タングステン、モリブデン、マンガン、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属である請求項1～6のいずれかに記載のプラズマ発生電極。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載されたプラズマ発生電極を備えたプラズマ発生装置。
- [9] 請求項8に記載のプラズマ発生装置と、触媒とを備え、前記プラズマ発生装置と前記触媒とが、内燃機関の排気系の内部に配設された排気ガス浄化装置。

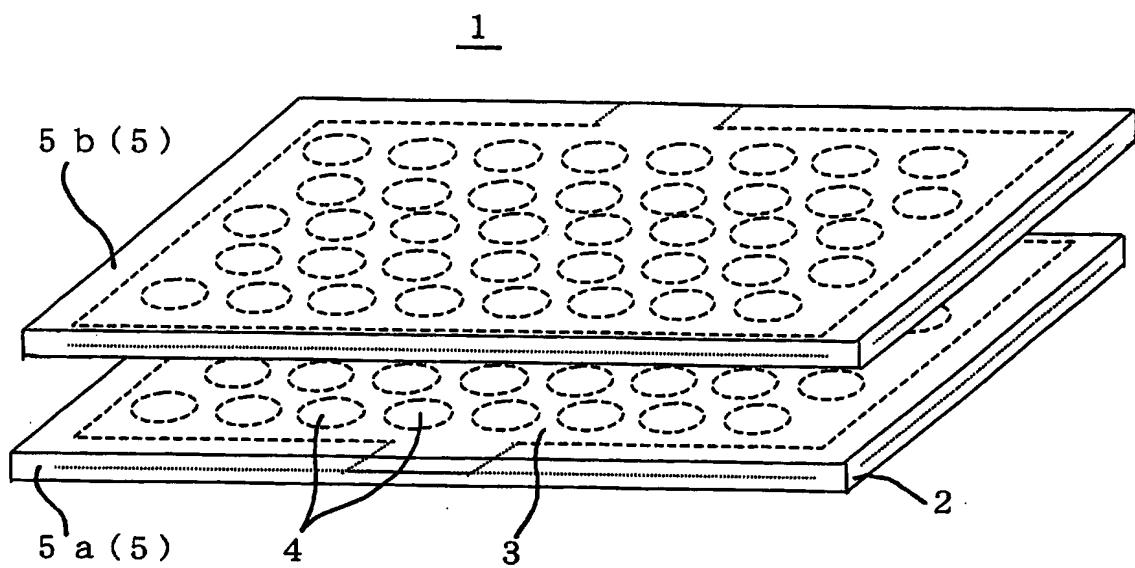
[図1]



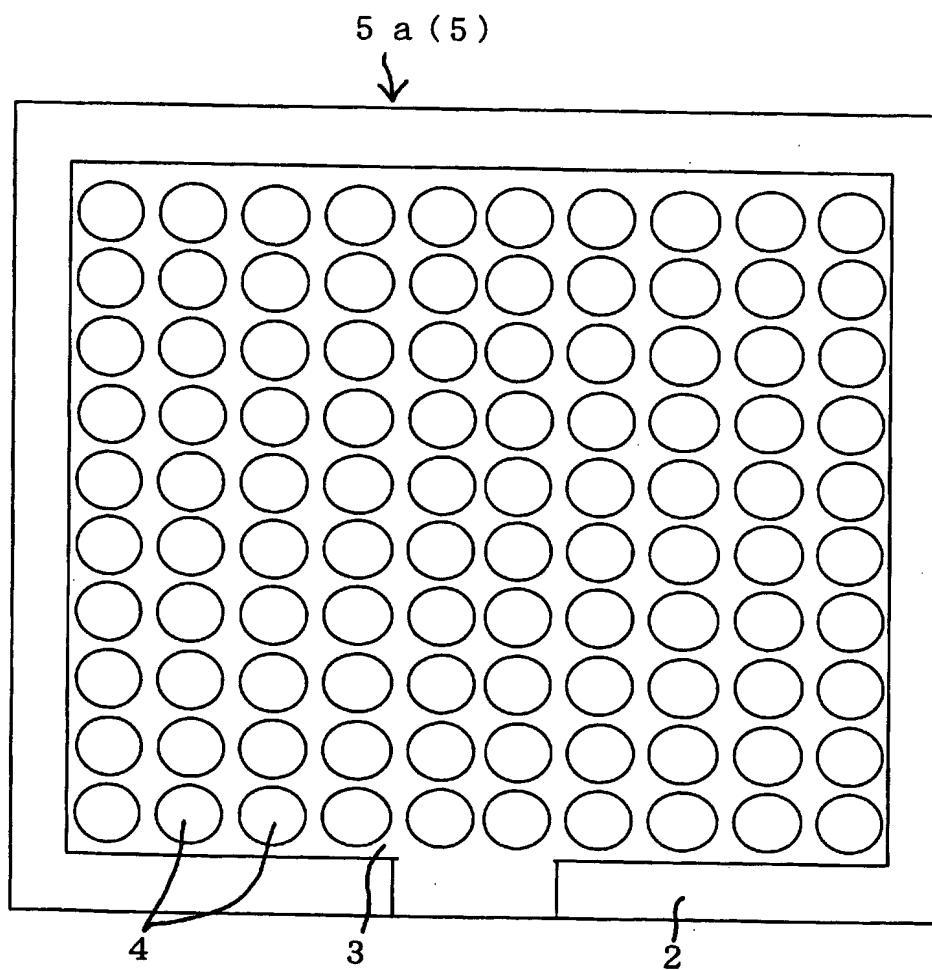
[図2]



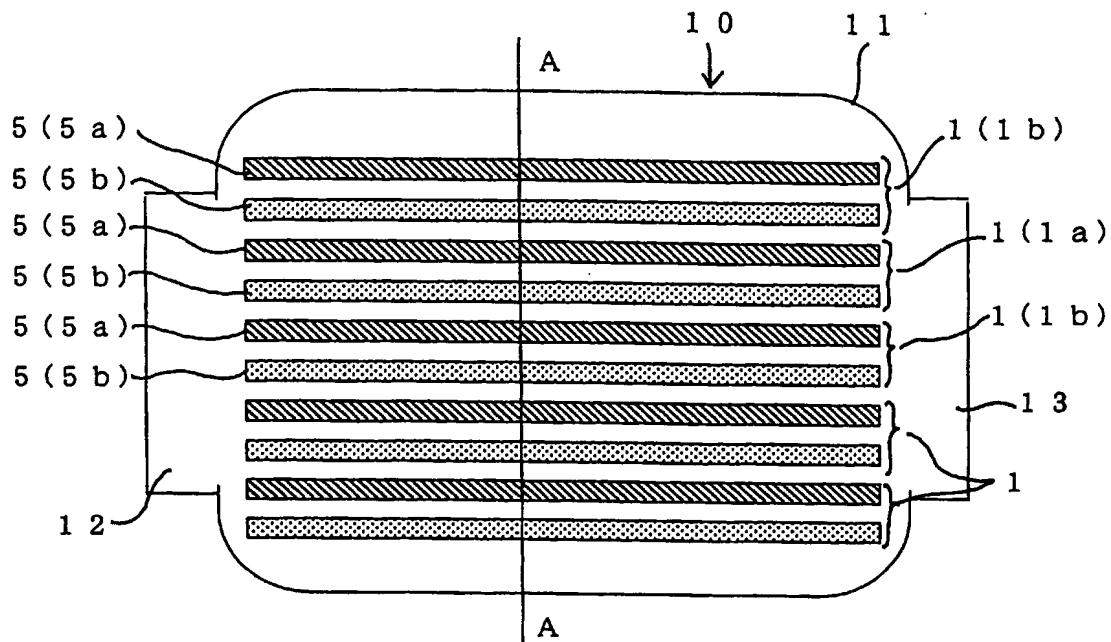
[図3]



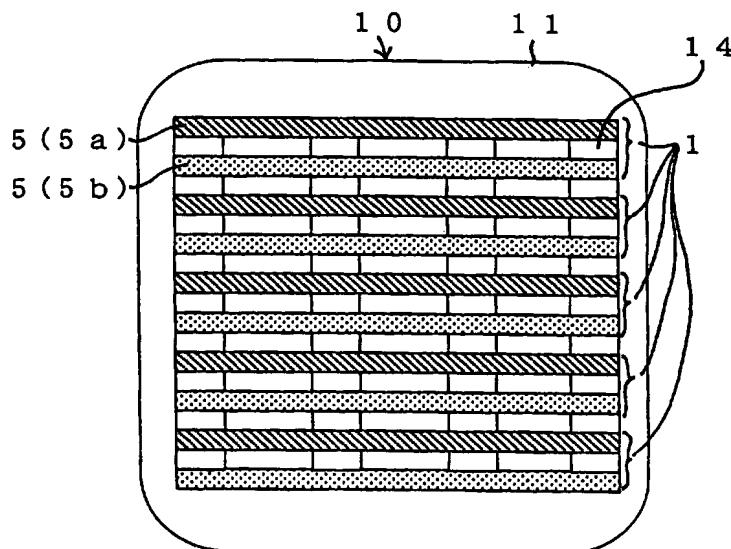
[図4]



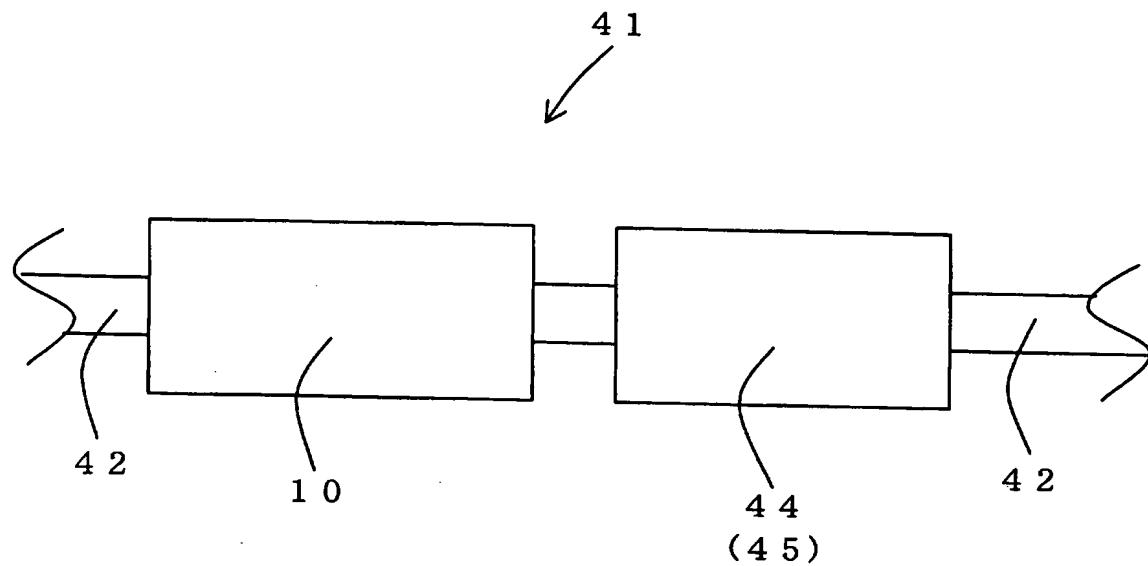
[図5(a)]



[図5(b)]



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008617

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1' H05H1/24, B01J19/08, F01N3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1' H05H1/24, B01J19/08, F01N3/08, H01L21/205, H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-274103 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Claims; Par. Nos. [0034], [0038], [0039], [0041], [0049] to [0051]; Figs. 3, 6, 8 & CA 2323255 A1 & US 6460482 B1	1-8 4, 9
Y	JP 9-245993 A (Anelva Corp.), 19 September, 1997 (19.09.97), Claims; Par. Nos. [0020] to [0025]; Figs. 1, 2 (Family: none)	4
Y	JP 8-49525 A (Equos Research Co., Ltd.), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims; Par. Nos. [0029] to [0034]; Figs. 1, 5 (Family: none)	9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 September, 2004 (14.09.04)

Date of mailing of the international search report  
28 September, 2004 (28.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H05H1/24, B01J19/08, F01N3/08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H05H1/24, B01J19/08, F01N3/08, H01L21/205, H01L21/3065

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1940-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-274103 A(住友電気工業株式会社) 2001.10.05 特許請求の範囲、段落0034, 0038, 0039, 0041, 0049-0051, 図3, 6, 8 &CA 2323255 A1 &US 6460482 B1	1-8
Y	JP 9-245993 A(アネルバ株式会社) 1997.09.19 特許請求の範囲、段落0020-0025, 図1, 2 (ファミリーなし)	4
Y	JP 8-49525 A(株式会社エクオス・リサーチ) 1996.02.20 特許請求の範囲、段落0029-0034, 図1, 5 (ファミリーなし)	9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとつて自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

14. 09. 2004

## 国際調査報告の発送日

28. 9. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 敦司

2M 9216

電話番号 03-3581-1101 内線 6989